

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-183434**

(43)Date of publication of application : **09.07.1999**

(51)Int.CI.

G01N 27/416

G01N 27/41

G01N 27/419

(21)Application number : **09-353738**

(71)Applicant : **NGK INSULATORS LTD**

(22)Date of filing : **22.12.1997**

(72)Inventor : **KATO NOBUHIDE**

NAKAGAKI KUNIHIKO

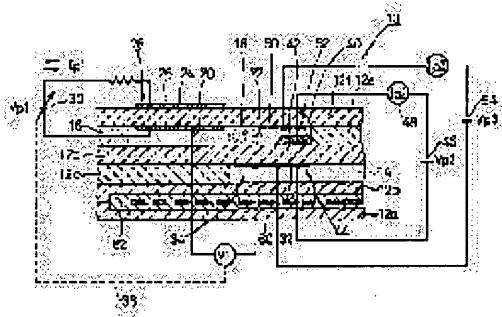
NISHIKAWA HITOSHI

(54) NOX CONCENTRATION MEASURING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stabilize impedance and to stabilize NOx sensitivity by suppressing the oxidation and the remetalization of Rh contained in a detecting electrode.

SOLUTION: An NOx sensor 10 measures the concentration of NOx by controlling the concentration of oxygen in a gas to be measured to a predetermined value in which NO can not be substantially decomposed through the use of a main pump cell 28 with electrodes (an inside pump electrode 24 and an outside pump electrode 26) which is unable or low in the ability to decompose/reduce NOx, decomposing NOx through the use of a detecting electrode 40 which is able or high in the ability to decompose/reduce NOx, and measuring the amount of oxygen which occurs at this time. In the NOx sensor 10, a cermet electrode formed of a Pt-Rh alloy and a ceramic component is used as the detecting electrode 40.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-183434

(43)公開日 平成11年(1999)7月9日

(51) Int.Cl.⁶
 G 0 1 N 27/416
 27/41
 27/419

識別記号

F I
 G 0 1 N 27/46
 3 3 1
 3 2 5 N
 3 2 7 K
 3 2 7 E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平9-353738

(22)出願日 平成9年(1997)12月22日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 加藤 伸秀

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本
碍子株式会社内

(72)発明者 中垣 邦彦

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本
碍子株式会社内

(72)発明者 西川 斎

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本
碍子株式会社内

(74)代理人 弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

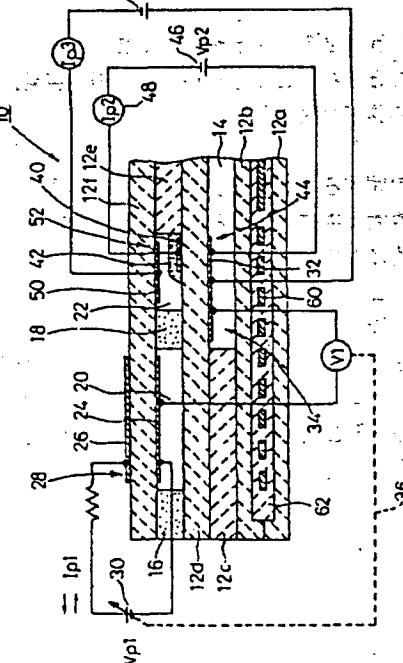
(54)【発明の名称】 NO_x濃度測定装置

(57)【要約】

【課題】検出電極に含まれるR hの酸化と再金属化を抑制して、インピーダンスの安定化並びにNO_x濃度の安定化を図る。

【解決手段】NO_xに対する分解/還元能力がないか、あるいは低い電極(内側ポンプ電極24及び外側ポンプ電極26)を有する主ポンプセル28を用いて、被測定ガス中の酸素濃度を実質的にNOが分解し得ない所定の値に制御し、NO_xに対する分解/還元能力があるか、あるいは高い検出電極40を用いてNO_xを分解し、その際に発生する酸素の量を測定することによって、NO_x濃度を測定するNO_xセンサ10において、検出電極40として、Pt-Rhの合金とセラミック成分からなるサーメット電極を使用して構成する。

FIG.1



【特許請求の範囲】

【請求項1】NO_xに対する分解／還元能力がないか、あるいは低い電極を有する酸素ポンプを用いて、被測定ガス中の酸素濃度を実質的にNOが分解し得ない所定の値に制御し、NO_xに対する分解／還元能力があるか、あるいは高いNO_x分解電極を用いてNO_xを分解し、その際に発生する酸素の量を測定することによって、NO_x濃度を測定するNO_x濃度測定装置において、前記NO_x分解電極として、Pt-Rhの合金とセラミック成分からなるサーメット電極を使用したことを特徴とするNO_x濃度測定装置。

【請求項2】請求項1記載のNO_x濃度測定装置において、

前記NO_x分解電極におけるPt-Rh合金中のRhの重量比が0wt%より大で、90wt%以下であることと特徴とするNO_x濃度測定装置。

【請求項3】請求項2記載のNO_x濃度測定装置において、

前記NO_x分解電極におけるPtとRhの比率が、重量比で

$$Pt : Rh = 10 : 90 \sim 99 : 1$$

であることを特徴とするNO_x濃度測定装置。

【請求項4】請求項2記載のNO_x濃度測定装置において、

前記NO_x分解電極におけるPt-Rh合金中のPtの重量比が25wt%以上で100wt%を含まないことを特徴とするNO_x濃度測定装置。

【請求項5】請求項4記載のNO_x濃度測定装置において、

前記NO_x分解電極におけるPtとRhの比率が、重量比で

$$Pt : Rh = 25 : 75 \sim 75 : 25$$

であることを特徴とするNO_x濃度測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、車両の排出ガスや大気中に含まれるNO_xを測定するNO_x濃度測定装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、燃焼ガス等の被測定ガス中のNO_xを測定する方法として、RhのNO_x還元性を利し、ジルコニア等の酸素イオン導伝性の固体電解質上にPt電極及びRh電極を形成したセンサを用い、これら両電極間の起電力を測定するようにした手法が知られている。

【0003】しかしながら、そのようなセンサは、被測定ガスである燃焼ガス中に含まれる酸素濃度の変化によって、起電力が大きく変化するばかりでなく、NO_xの濃度変化に対して起電力変化が小さく、そのためノイ

2

ズの影響を受けやすいという問題がある。

【0004】また、NO_xの還元性を引き出すためにCO等の還元ガスが必須になるとから、一般に、大量のNO_xが発生する燃料過少の燃焼条件下では、COの発生量がNO_xの発生量を下回るようになるため、そのような燃焼条件下に形成される燃焼ガスでは、測定ができないという欠点があった。

【0005】前記問題点を解決するために、被測定ガス存在空間に連通した第1の内部空所と該第1の内部空所に連通した第2の内部空所にNO_x分解能力の異なるポンプ電極を配したNO_xセンサと、第1の内部空所内の第1のポンプセルでNO_x濃度を調整し、第2の内部空所内に配された分解ポンプセルでNOを分解し、分解ポンプに流れるポンプ電流からNO_x濃度を測定する方法が、例えば特開平8-271476号公報に明らかにされている。

【0006】更に、特開平9-113484号公報には、酸素濃度が急変した場合でも第2の内部空所内の酸素濃度が一定に制御されるように、第2の内部空所内に補助ポンプ電極を配したセンサ素子が明らかにされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述のようなNO_xセンサのNO_x分解電極には、Rh/ZrO_xのサーメット電極を使用している。NO_x分解電極にRh/ZrO_xのサーメット電極を用いた場合、使用時間の増加に伴い感度が低下する現象が認められた。

【0008】これは、分解ポンプセルのインピーダンスの増加が原因であり、インピーダンスが増加したNO_xセンサ素子を観察すると、NO_x分解電極とZrO_x基板との接触面積の低下が認められた。つまり、NO_x分解電極とZrO_x基板との接触面積の低下がインピーダンスの増加の原因であると考えられる。

【0009】NO_x分解電極とZrO_x基板との接触面積の低下は、NO_x分解電極に含まれる金属Rhの酸化(Rh⁺, O₂⁻)と再金属化による体積変化が原因であると考えられる。

【0010】本発明はこのような課題を考慮してなされたものであり、NO_x分解電極に含まれるRhの酸化と再金属化を抑制することができ、インピーダンスの安定化並びに測定感度の安定化を図ることができるNO_x濃度測定装置を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、NO_xに対する分解／還元能力がないか、あるいは低い電極を有する酸素ポンプを用いて、被測定ガス中の酸素濃度を実質的にNOが分解し得ない所定の値に制御し、NO_xに対する分解／還元能力があるか、あるいは高いNO_x分解電極を用いてNO_xを分解し、その際に発生する酸素の量を測定することによって、NO_x濃度を測定するNO_x

濃度測定装置において、前記NO_x分解電極として、Pt-Rhの合金とセラミック成分からなるサーメット電極を使用したことを特徴とする。

【0012】前記NO_x分解電極としてPt-Rhの合金とセラミック成分からなるサーメット電極を使用することにより、NO_x分解電極に含まれるRhの酸化と再金属化が抑制され、使用時間が増加しても、NO_x分解電極と基板との接触面積の低下によるインピーダンスの増加を引き起こすことがなくなる。即ち、本発明に係るNO_x濃度測定装置においては、インピーダンスが安定化し、測定感度の安定化も図ることができる。

【0013】そして、前記NO_x分解電極におけるPt-Rh合金中のRhの重量比は、0wt%より大で、90wt%以下であることが適当である。

【0014】具体的には、前記NO_x分解電極におけるPtとRhの比率としては、重量比でPt:Rh=1:0:90~99:1であることが好ましい。特に、前記NO_x分解電極におけるPt-Rh合金中のPtの重量比が25wt%以上で100wt%を含まないことが望ましく、前記NO_x分解電極におけるPtとRhの比率が、重量比でPt:Rh=25:75~75:25であることがより好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るNO_x濃度測定装置の実施の形態例（以下、単に実施の形態に係るNO_xセンサと記す）を図1～図6を参照しながら説明する。

【0016】まず、本実施の形態に係るNO_xセンサ10は、図1に示すように、ZrO_x等の酸素イオン導伝性固体電解質を用いたセラミックスによりなる例えは6枚の固体電解質層12a～12fが積層されて構成され、下から1層目及び2層目が第1及び第2の基板層12a及び12bとされ、下から3層目及び5層目が第1及び第2のスペーサ層12c及び12eとされ、下から4層目及び6層目が第1及び第2の固体電解質層12d及び12fとされている。

【0017】具体的には、第2の基板層12b上に第1のスペーサ層12cが積層され、更に、この第1のスペーサ層12c上に第1の固体電解質層12d、第2のスペーサ層12e及び第2の固体電解質層12fが順次積層されている。

【0018】第2の基板層12bと第1の固体電解質層12dとの間には、酸化物測定の基準となる基準ガス、例えば大気が導入される空間（基準ガス導入空間14）が、第1の固体電解質層12dの下面、第2の基板層12bの上面及び第1のスペーサ層12cの側面によって区画、形成されている。

【0019】また、第1及び第2の固体電解質層12d及び12f間に第2のスペーサ層12eが挿設されると共に、第1及び第2の拡散律速部16及び18が挿設さ

れている。

【0020】そして、第2の固体電解質層12fの下面、第1及び第2の拡散律速部16及び18の側面並びに第1の固体電解質層12dの上面によって、被測定ガス中の酸素分圧を調整するための第1室20が区画、形成され、第2の固体電解質層12fの下面、第2の拡散律速部18の側面、第2のスペーサ層12eの側面並びに第1の固体電解質層12dの上面によって、被測定ガス中の酸素分圧を微調整し、更に被測定ガス中の酸化物、例えば窒素酸化物（NO_x）を測定するための第2室22が区画、形成される。

【0021】外部空間と前記第1室20は、第1の拡散律速部16を介して連通され、第1室20と第2室22は、前記第2の拡散律速部18を介して連通されている。

【0022】ここで、前記第1及び第2の拡散律速部16及び18は、第1室20及び第2室22にそれぞれ導入される被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与するものであり、例えば、被測定ガスを導入することができる多孔質材料又は所定の断面積を有した小孔からなる通路として形成することができる。

【0023】特に、第2の拡散律速部18内には、ZrO_x等からなる多孔質体が充填、配置されて、前記第2の拡散律速部18の拡散抵抗が前記第1の拡散律速部16における拡散抵抗よりも大きくされている。第2の拡散律速部18の拡散抵抗は第1の拡散律速部16のそれよりも大きい方が好ましいが、小さくても問題はない。

【0024】そして、前記第2の拡散律速部18を通じて、第1室20内の雰囲気が所定の拡散抵抗の下に第2室22内に導入される。

【0025】また、前記第2の固体電解質層12fの下面のうち、前記第1室20を形づくる下面全面に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極（例えばAu1wt%を含むPt-ZrO_xのサーメット電極）からなる内側ポンプ電極24が形成され、前記第2の固体電解質層12fの上面のうち、前記内側ポンプ電極24に対応する部分に、外側ポンプ電極26が形成されており、これら内側ポンプ電極24、外側ポンプ電極26並びにこれら両電極24及び26間に挟まれた第2の固体電解質層12fにて電気化学的なポンプセル、即ち、主ポンプセル28が構成されている。

【0026】そして、前記主ポンプセル28における内側ポンプ電極24と外側ポンプ電極26間に、外部の可変電源30を通じて所望の制御電圧（ポンプ電圧）V_{p1}を印加して、外側ポンプ電極26と内側ポンプ電極24間に正方向あるいは負方向にポンプ電流I_{p1}を流すことにより、前記第1室20内における雰囲気中の酸素を外部の外部空間に汲み出し、あるいは外部空間の酸素を第1室20内に汲み入れることができるようになっている。

【0027】また、前記第1の固体電解質層12dの下面のうち、基準ガス導入空間14に露呈する部分に基準電極32が形成されており、前記内側ポンプ電極24及び基準電極32並びに第2の固体電解質層12f、第2のスペーサ層12e及び第1の固体電解質層12dによって、電気化学的なセンサセル、即ち、制御用酸素分圧検出セル34が構成されている。

【0028】この制御用酸素分圧検出セル34は、第1室20内の雰囲気と基準ガス導入空間14内の基準ガス(大気)との間の酸素濃度差に基づいて、内側ポンプ電極24と基準電極32との間に発生する起電力を通じて、前記第1室20内の雰囲気の酸素分圧が検出できるようになっている。

【0029】検出された酸素分圧値は可変電源30をフィードバック制御するために使用され、具体的には、第1室20内の雰囲気の酸素分圧が、次の第2室22において酸素分圧の制御を行い得るのに十分な低い所定の値となるように、主ポンプ用のフィードバック制御系36を通じて主ポンプセル28のポンプ動作が制御される。

【0030】このフィードバック制御系36は、内側ポンプ電極24の電位と基準電極32の電位の差(検出電圧V1)が、所定の電圧レベルとなるように、外側ポンプ電極26と内側ポンプ電極24間の電圧Vp1をフィードバック制御する回路構成を有する。この場合、内側ポンプ電極24は接地とされる。

【0031】従って、主ポンプセル28は、第1室20に導入された被測定ガスのうち、酸素を前記ポンプ電圧Vp1のレベルに応じた量ほど汲み出す、あるいは汲み入れる。そして、前記一連の動作が繰り返されることによって、第1室20における酸素濃度は、所定レベルにフィードバック制御されることになる。この状態で、外側ポンプ電極26と内側ポンプ電極24間に流れるポンプ電流Ip1は、被測定ガス中の酸素濃度と第1室20の制御酸素濃度の差を示しており、被測定ガス中の酸素濃度の測定に用いることができる。

【0032】なお、前記内側ポンプ電極24及び外側ポンプ電極26を構成する多孔質サーメット電極は、Pt等の金属とZrO₂等のセラミックスとから構成されることになるが、被測定ガスに接触する第1室20内に配置される内側ポンプ電極24は、測定ガス中のNO成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いる必要があり、例えばLa, CuO, 等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とPt族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料にAuとPt族金属の合金を用いる場合は、Au添加量を金属成分全体の0.03~3.5%にすることが好ましい。

【0033】また、この実施の形態に係るNO_xセンサ

10においては、前記第1の固体電解質層12dの上面のうち、前記第2室22を形づくる上面であって、かつ第2の拡散律速部18から離間した部分に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる検出電極40が形成され、この検出電極40を被覆するように、第3の拡散律速部42を構成するアルミニナ膜が形成されている。そして、該検出電極40、前記基準電極32及び第1の固体電解質層12dによって、電気化学的なポンプセル、即ち、測定用ポンプセル44が構成される。

【0034】前記検出電極40は、被測定ガス成分たるNO_xを還元し得る金属とセラミックスとしてのジルコニアからなる多孔質サーメットにて構成され、これによって、第2室22内の雰囲気中に存在するNO_xを還元するNO_x還元触媒として機能するほか、前記基準電極32との間に、直流電源46を通じて一定電圧Vp2が印加されることによって、第2室22内の雰囲気中の酸素を基準ガス導入空間14に汲み出せるようになっている。この測定用ポンプセル44のポンプ動作によって流れれるポンプ電流Ip2は、電流計48によって検出されるようになっている。この検出電極についての詳細は後述する。

【0035】前記定電圧(直流)電源46は、第3の拡散律速部42により制限されたNO_xの流入下において、測定用ポンプセル44で分解時に生成した酸素のポンピングに対して限界電流を与える大きさの電圧を印加できるようになっている。

【0036】一方、前記第2の固体電解質層12fの下面のうち、前記第2室22を形づくる下面全面には、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極(例えばAu1wt%を含むPt-ZrO₂のサーメット電極)からなる補助ポンプ電極50が形成されており、該補助ポンプ電極50、前記第2の固体電解質層12f、第2のスペーサ層12e、第1の固体電解質層12d及び基準電極32にて補助的な電気化学的ポンプセル、即ち、補助ポンプセル52が構成されている。

【0037】前記補助ポンプ電極50は、前記主ポンプセル28における内側ポンプ電極24と同様に、被測定ガス中のNO成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いている。この場合、例えばLa, CuO, 等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とPt族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料にAuとPt族金属の合金を用いる場合は、Au添加量を金属成分全体の0.03~3.5%にすることが好ましい。

【0038】そして、前記補助ポンプセル52における補助ポンプ電極50と基準電極32間に、外部の直流電源54を通じて所望の一定電圧Vp3を印加することにより、第2室22内の雰囲気中の酸素を基準ガス導入空

間14に汲み出せるようになっている。

【0039】これによって、第2室22内の雰囲気の酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分(NO_x)が還元又は分解され得ない状況下で、かつ目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値とされる。この場合、第1室20における主ポンプセル28の働きにより、この第2室22内に導入される酸素の量の変化は、被測定ガスの変化よりも大幅に縮小されるため、第2室22における酸素分圧は精度よく一定に制御される。

【0040】従って、前記構成を有する本実施の形態に係る NO_x センサ10では、前記第2室22内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、検出電極40に導かれることとなる。

【0041】また、この実施の形態に係る NO_x センサ10においては、図1に示すように、第1及び第2の基板層12a及び12bにて上下から挟まれた形態において、外部からの給電によって発熱するヒータ60が埋設されている。このヒータ60は、酸素イオンの導伝性を高めるために設けられるもので、該ヒータ60の上下面には、第1及び第2の基板層12a及び12bとの電気的絶縁を得るために、アルミナ等の絶縁層62が形成されている。

【0042】前記ヒータ60は、第1室20から第2室22の全体にわたって配設されており、これによって、第1室20及び第2室22がそれぞれ所定の温度に加熱され、併せて主ポンプセル28、制御用酸素分圧検出セル34及び測定用ポンプセル44も所定の温度に加熱、保持されるようになっている。

【0043】次に、本実施の形態に係る NO_x センサ10の動作について説明する。まず、 NO_x センサ10の先端部側が外部空間に配置され、これによって、被測定ガスは、第1の拡散律速部16を通じて所定の拡散抵抗の下に、第1室20に導入される。この第1室20に導入された被測定ガスは、主ポンプセル28を構成する外側ポンプ電極26及び内側ポンプ電極24間に所定のポンプ電圧 V_{p1} が印加されることによって引き起こされる酸素のポンピング作用を受け、その酸素分圧が所定の値、例えば 10^{-7} atm となるように制御される。この制御は、フィードバック制御系36を通じて行われる。

【0044】なお、第1の拡散律速部16は、主ポンプセル28にポンプ電圧 V_{p1} を印加した際に、被測定ガス中の酸素が測定空間(第1室20)に拡散流入する量を絞り込んで、主ポンプセル28に流れる電流を抑制する働きをしている。

【0045】また、第1室20内においては、外部の被測定ガスによる加熱、更にはヒータ60による加熱環境下においても、内側ポンプ電極24にて雰囲気中の NO_x が還元されない酸素分圧下の状態、例えば $\text{NO} \rightarrow 1/2 \text{ N}_2 + 1/2 \text{ O}_2$ の反応が起こらない酸素分圧下の状況が形成されている。これは、第1室20内において、

被測定ガス(雰囲気)中の NO_x が還元されると、後段の第2室22内の NO_x の正確な測定ができなくなるからであり、この意味において、第1室20内において、 NO_x の還元に関する成分(ここでは、内側ポンプ電極24の金属成分)にて NO_x が還元され得ない状況を形成する必要がある。具体的には、前述したように、内側ポンプ電極24に NO_x 還元性の低い材料、例えば Au と Pt の合金を用いることで達成される。

【0046】そして、前記第1室20内のガスは、第2の拡散律速部18を通じて所定の拡散抵抗の下に、第2室22に導入される。この第2室22に導入されたガスは、補助ポンプセル52を構成する補助ポンプ電極50及び基準電極32間に電圧 V_{p3} が印加されることによって引き起こされる酸素のポンピング作用を受け、その酸素分圧が一定の低い酸素分圧値となるように微調整される。

【0047】前記第2の拡散律速部18は、前記第1の拡散律速部16と同様に、補助ポンプセル52に電圧 V_{p3} を印加した際に、被測定ガス中の酸素が測定空間(第2室22)に拡散流入する量を絞り込んで、補助ポンプセル52に流れるポンプ電流 I_{p3} を抑制する働きをしている。

【0048】そして、上述のようにして第2室22内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、第3の拡散律速部42を通じて所定の拡散抵抗の下に、検出電極40に導かれることとなる。

【0049】ところで、前記主ポンプセル28を動作させて第1室20内の雰囲気の酸素分圧を NO_x 測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御しようとしたとき、換言すれば、酸素分圧検出セル34にて検出される電圧 V_1 が一定となるように、フィードバック制御系36を通じて可変電源30のポンプ電圧 V_{p1} を調整したとき、被測定ガス中の酸素濃度が大きく、例えば $0 \sim 20\%$ に変化すると、通常、第2室22内の雰囲気及び検出電極40付近の雰囲気の各酸素分圧は、僅かに変化するようになる。これは、被測定ガス中の酸素濃度が高くなると、第1室20の幅方向及び厚み方向に酸素濃度分布が生じ、この酸素濃度分布が被測定ガス中の酸素濃度により変化するためであると考えられる。

【0050】しかし、この実施の形態に係る NO_x センサ10においては、第2室22に対して、その内部の雰囲気の酸素分圧を常に一定に低い酸素分圧値となるように、補助ポンプセル52を設けるようにしているため、第1室20から第2室22に導入される雰囲気の酸素分圧が被測定ガスの酸素濃度に応じて変化しても、前記補助ポンプセル52のポンプ動作によって、第2室22内の雰囲気の酸素分圧を常に一定の低い値とすることができ、その結果、 NO_x の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御することができる。

【0051】そして、検出電極40に導入された被測定

ガスのNO_xは、該検出電極40の周りにおいて還元又は分解されて、例えばNO→1/2N₂+1/2O₂の反応が引き起こされる。このとき、測定用ポンプセル44を構成する検出電極40と基準電極32との間には、酸素が第2室22から基準ガス導入空間14側に汲み出される方向に、所定の電圧V_{p2}、例えば430mV(700°C)が印加される。

【0052】従って、測定用ポンプセル44に流れるポンプ電流I_{p2}は、第2室22に導かれる雰囲気中の酸素濃度、即ち、第2室22内の酸素濃度と検出電極40にてNO_xが還元又は分解されて発生した酸素濃度との和に比例した値となる。

【0053】この場合、第2室22内の雰囲気中の酸素濃度は、補助ポンプセル52にて一定に制御されていることから、前記測定用ポンプセル44に流れるポンプ電流I_{p2}は、NO_xの濃度に比例することになる。また、このNO_xの濃度は、第3の拡散律速部42にて制限されるNO_xの拡散量に対応していることから、被測定ガスの酸素濃度が大きく変化したとしても、測定用ポンプセル44から電流計48を通じて正確にNO_x濃度を測定することが可能となる。

【0054】このことから、測定用ポンプセル44におけるポンプ電流値I_{p2}は、ほとんどがNO_xが還元又は分解された量を表し、そのため、被測定ガス中の酸素濃度に依存するようなどもない。

【0055】ここで、第2室22内に形成された検出電極40について詳細に説明する。この検出電極40として、例えばRh/ZrO₂のサーメット電極を使用した場合、使用時間の増加に伴い感度が低下する現象が認められた。

【0056】これは、測定用ポンプセル44のインピーダンスの増加が原因であり、インピーダンスが増加したNO_xセンサ10を観察すると、検出電極40と第1の*

* 固体電解質層12dとの接触面積の低下が認められた。つまり、該検出電極40と第1の固体電解質層12dとの接触面積の低下がインピーダンスの増加の原因であると考えられる。

【0057】そこで、1つの実験(便宜的に第1の実験例と記す)を行った。この実験は、PtとRhからなる合金の質量が熱の上昇に応じてどのように変化するかをPtとRhの重量比を変えて熱天秤にて計測してみたものである。図2にその結果を示す。

【0058】この図2において、曲線aはPt/Rh=0/100wt%の特性を示し、曲線bはPt/Rh=10/90wt%の特性を示し、曲線cはPt/Rh=25/75wt%の特性を示し、曲線dはPt/Rh=50/50wt%の特性を示し、曲線eはPt/Rh=75/25wt%の特性を示し、曲線fはPt/Rh=90/10wt%の特性を示し、曲線gはPt/Rh=100/0wt%の特性を示す。

【0059】図2の実験結果から、Pt/Rh=0/100wt%の場合、約600°C～約1080°CにかけてRhの酸化(Rh, O₂)による重量増加が見られ、約1080°Cからは再び金属化が始まつて重量が減少し、約1200°C付近にて元の重量に戻っていることがわかる。

【0060】同様に、Pt/Rh=10/90wt%の場合は、約700°C～約1020°CにかけてRhの酸化(Rh, O₂)による重量増加が見られ、約1020°Cからは再び金属化が始まつて重量が減少し、約1140°C付近にて元の重量に戻っていることがわかる。

【0061】このような酸化による重量増加の範囲、再金属化による重量減少の範囲及び重量の増減幅を以下の表1にまとめて示す。

【0062】【表1】

【表1】

Pt/Rh	重量増加の温度範囲	重量減少の温度範囲	重量の増減幅
0/100 wt%	約 600°C～約1080°C	約1080°C～約1200°C	約 9.5 mg
10/90 wt%	約 700°C～約1020°C	約1020°C～約1140°C	約 7.5 mg
25/75 wt%	約 800°C～約1000°C	約1000°C～約1100°C	約 5.0 mg
50/50 wt%	約 800°C～約 960°C	約 960°C～約1070°C	約 3.5 mg
75/25 wt%	約 840°C～約 920°C	約 920°C～約1000°C	約 1.0 mg
90/10 wt%	重量増加なし	重量減少なし	0 mg
100/0 wt%	重量増加なし	約 600°C～約 800°C	約 -1 mg

【0063】また、他の実験例(便宜的に第2の実験例と記す)として、検出電極40に含まれるPt/Rhの比率を上述の7種類としてそれぞれNO_xセンサ10を作製し、これら7種類のNO_xセンサ10についての限流特性をプロットした。800°Cの大気加熱をかけたと

きの限流特性を図3に示し、700°Cの大気加熱をかけたときの限流特性を図4に示す。

【0064】図3の特性において、Pt/Rh=0/100wt%のNO_xセンサ10では約20mAをピークとする異常なポンプ電流が流れ、Pt/Rh=10/90

11

0 wt%のNO_xセンサ10では約18mAをピークとする異常なポンプ電流が流れ、Pt/Rh = 25/75 wt%及びPt/Rh = 50/50 wt%のNO_xセンサ10では約15mAをピークとする異常なポンプ電流が流れ、Pt/Rh = 75/25 wt%のNO_xセンサ10では約4mAをピークとする異常なポンプ電流が流れた。

【0065】即ち、図3に示すように、800°Cの大気加熱をかけた場合は、図2の重量増加率におけるピーク値の大きさに対応した割合で、ポンプ電流の異常な増加が見られ、700°Cの大気加熱をかけた場合は、Pt/Rh = 0/100 wt%の検出電極40を有するNO_xセンサ10にのみポンプ電流の異常な増加が見られ、その他のNO_xセンサ10においてはポンプ電流の異常増加は見られなかった。

【0066】このことから、図3及び図4に示すポンプ電流の異常な増加は、Rhの酸化物(Rh, O_x)から酸素がポンピングされたことによる増加であると考えられる。

【0067】NO_xセンサ10の実使用においては、通常、素子温度を約700°Cに設定して行われることから、例えば検出電極40をRh = 100 wt%のサーメット電極で構成した場合、センサ駆動時は検出電極40の酸素ポンピングによって、Rhの再金属化による体積減少が起こり、センサ駆動停止直後は、前記酸素ポンピングは停止するが素子温度はまだ600°C以上であるため、Rhの酸化(Rh, O_x)が起こり、Rhの体積増加が発生することになる。

【0068】前記の一連の体積増加及び体積減少が繰り返されることで、検出電極40と第1の固体電解質層12dの接触面積が低下することとなる。この場合、測定用ポンプセル44のインピーダンスが増加し、NO_xに対する感度が低下することが予想される。

【0069】ここで、1つの実験例（便宜的に第3の実験例と記す）を示す。この第3の実験例は、実施例と比較例について実使用によるNO_x感度の変化をみたものである。実施例は、本実施の形態に係るNO_xセンサ10において、検出電極40に含まれるPt/Rhの比率を50/50 wt%としたものであり、比較例は、検出電極40に含まれるPt/Rhの比率を0/100 wt%としたものである。第3の実験例の結果を図5A及び図5Bに示す。これらの図において、実施例の特性を実線で示し、比較例の特性を破線で示す。

【0070】この実験結果から、比較例においては約1800時間あたりから測定用ポンプセル44のインピーダンスの増加が始まり、このインピーダンスの増加に伴ってNO_x感度の低下が見られた。一方、実施例においては、4000時間経過してもインピーダンスの増加は見られず、NO_x感度の低下も見られなかった。

【0071】このように、本実施の形態に係るNO_xセ

12

ンサ10においては、測定用ポンプセル44を構成する検出電極40として、Pt-Rhの合金とセラミック成分からなるサーメット電極を使用するようにしたので、検出電極40に含まれるRhの酸化と再金属化が抑制され、NO_xセンサ10の使用時間が増加しても、検出電極40と第1の固体電解質層12dとの接触面積の低下によるインピーダンスの増加を引き起こすことがなくなる。即ち、本実施の形態に係るNO_xセンサ10においては、インピーダンスが安定化し、測定感度の安定化を図ることができる。

【0072】そして、検出電極40におけるPtとRhの比率としては、上述した実験結果からもわかるように、重量比でPt:Rh = 10:90~90:10が好ましく、Pt:Rh = 25:75~75:25がより好ましい。

【0073】次に、前記実施の形態に係るNO_xセンサ10の変形例10aについて図6を参照しながら説明する。なお、図1と対応するものについては同符号を記す。

20 【0074】この変形例に係るNO_xセンサ10aは、図6に示すように、前記実施の形態に係るNO_xセンサ10（図1参照）とほぼ同様の構成を有するが、測定用ポンプセル44に代えて、測定用酸素分圧検出セル70が設けられている点で異なる。

【0075】この測定用酸素分圧検出セル70は、第1の固体電解質層12dの上面のうち、前記第2室22を形づくる上面に形成された検出電極72と、前記第1の固体電解質層12dの下面に形成された基準電極32と、これら両電極72及び32間に挟まれた第1の固体電解質層12dによって構成されている。

30 【0076】この場合、前記測定用酸素分圧検出セル70における検出電極72と基準電極32との間に、検出電極72の周りの雰囲気と基準電極32の周りの雰囲気との間の酸素濃度差に応じた起電力（酸素濃淡電池起電力）V2が発生することとなる。

【0077】従って、前記検出電極72及び基準電極32間に発生する起電力（電圧V2）を電圧計74にて測定することにより、検出電極72の周りの雰囲気の酸素分圧、換言すれば、被測定ガス成分（NO_x）の還元又は分解によって発生する酸素によって規定される酸素分圧が電圧値として検出される。

【0078】この変形例に係るNO_xセンサ10aにおいても、測定用酸素分圧検出セル70を構成する検出電極72として、Pt-Rhの合金とセラミック成分からなるサーメット電極が使用される。その結果、検出電極72に含まれるRhの酸化と再金属化が抑制され、NO_xセンサ10aの使用時間が増加しても、検出電極72と第1の固体電解質層12dとの接触面積の低下によるインピーダンスの増加を引き起こすことがなくなる。即ち、この変形例に係るNO_xセンサ10aにおいても、

インピーダンスが安定化し、測定感度の安定化を図ることができる。

【0079】なお、この発明に係るNO_x濃度測定装置は、上述の実施の形態に限らず、この発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を探り得ることはもちろんである。

【0080】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係るNO_x濃度測定装置によれば、NO_x分解電極に含まれるRhの酸化と再金属化を抑制することができ、インピーダンスの安定化並びに測定感度の安定化を図ることができるもの。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施の形態に係るNO_xセンサを示す構成図である。

【図2】第1の実験例（RhとPtからなる合金の質量が熱の上昇に応じてどのように変化するかをRhとPtの重量比を変えて計測した実験例）の結果を示す特性図である。

10

*

*【図3】第2の実験例において、800°Cの大気加熱をかけたときの限流特性を示す図である。

【図4】第2の実験例において、700°Cの大気加熱をかけたときの限流特性を示す図である。

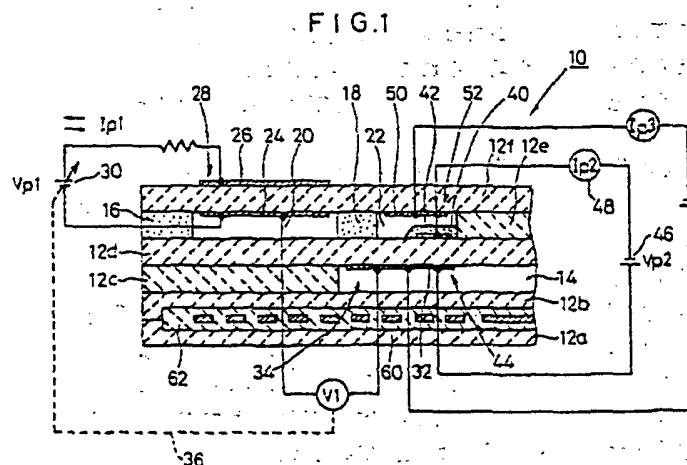
【図5】図5Aは第3の実験例において、耐久時間に対するインピーダンスの変化を示す特性図であり、図5Bは第3の実験例において、耐久時間に対するNO_x濃度の変化を示す特性図である。

【図6】本実施の形態に係るNO_xセンサの変形例を示す構成図である。

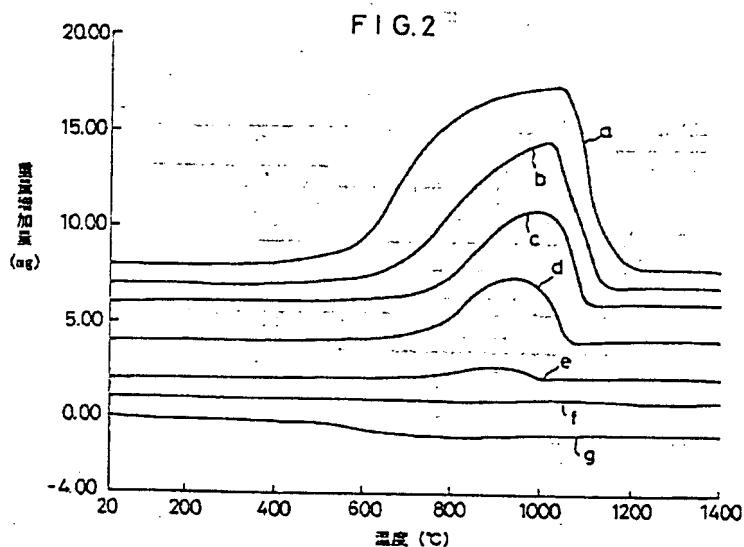
【符号の説明】

10, 10a…NO _x センサ	12a~12
f…固体電解質	
20…第1室	22…第2室
24…内側ポンプ電極	40, 72…
検出電極	
44…測定用ポンプセル	50…補助ポンプ電極
60…測定用酸素分圧検出セル	
70…測定用酸素分圧検出セル	

【図1】



【図2】



【図5】

FIG.5A

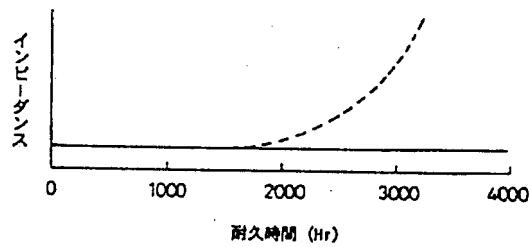
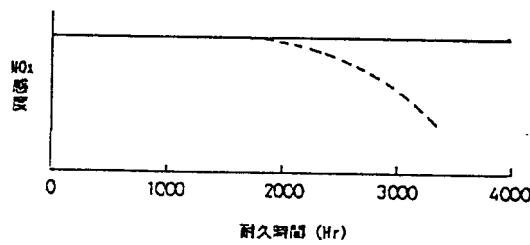


FIG.5B



【図6】

FIG.6

